



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
08.03.2000 Bulletin 2000/10

(51) Int Cl.7: **C07D 233/54, C07C 211/63,**  
**A61K 7/13**

(21) Numéro de dépôt: **99401936.2**

(22) Date de dépôt: **28.07.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **02.09.1998 FR 9810977**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Genet, Alain**  
**93600 Aulnay-sous-Bois (FR)**  
• **Lagrange, Alain**  
**77700 Coupvray (FR)**

(74) Mandataire: **Goulard, Sophie**  
**L'OREAL-DPI**  
**6 rue Bertrand Sincholle**  
**92585 Clichy Cedex (FR)**

(54) **Nouveaux composés cationiques, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, compositions tinctoriales et procédés de teinture**

(57) L'invention a pour objet de nouvelles orthophénylènediamines di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé

et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de base d'oxydation, de coupleur ou de colorant auto-oxydable pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.

## Description

[0001] L'invention a pour objet de nouvelles orthophénylènediamines di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.

[0002] Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

[0003] On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

[0004] La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

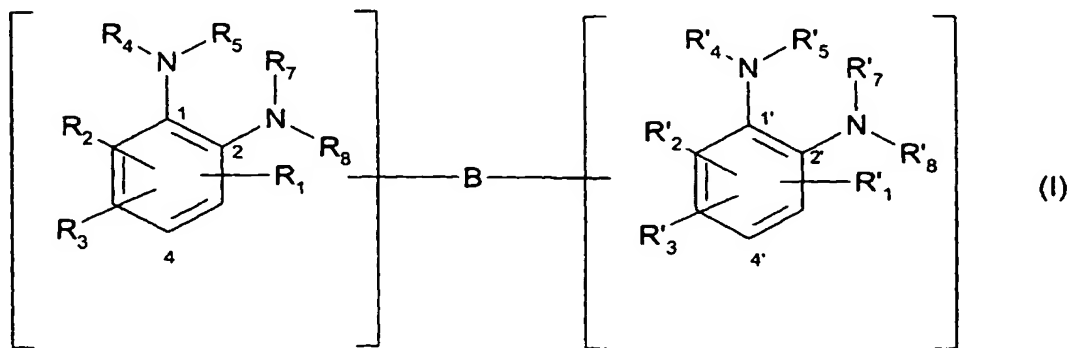
[0005] La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

[0006] Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

[0007] Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, qu'une nouvelle famille d'orthophénylènediamines di-benzéniques de formule (I) ci-après définie, comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, conviennent pour une utilisation comme base d'oxydation ou comme coupleur ou comme composé auto-oxydable pour la coloration d'oxydation, mais en outre qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une très large palette de nuances et présentant d'excellentes propriétés de résistance aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

[0008] Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

[0009] L'invention a donc pour premier objet de nouvelles orthophénylènediamines de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

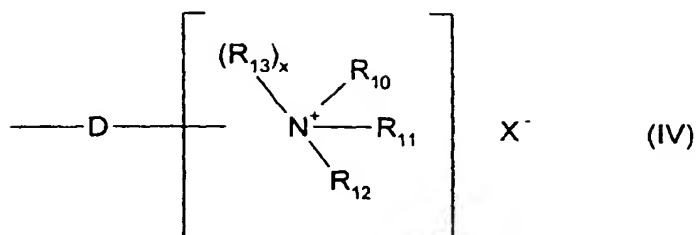
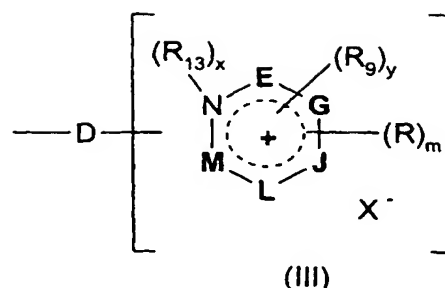
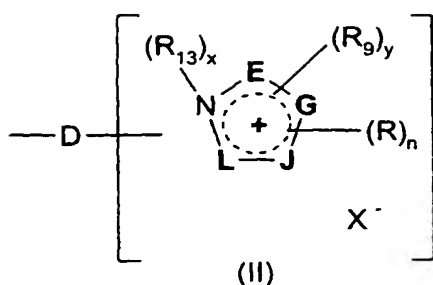


dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone,

linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs groupements Z et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;

- 5 • R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> et R'<sub>3</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyano ; un groupement OR<sub>6</sub> ou SR<sub>6</sub> ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, ou par un groupement Z dans lequel le bras de liaison B comporte une fonction cétone directement rattachée à l'atome d'azote dudit groupe amino ;
- 10 • R<sub>6</sub> désigne l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical aminoalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), monohydroxyalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), polyhydroxyalkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, ou par un groupement Z ;
- 15 • R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>4</sub>, R'<sub>5</sub>, R'<sub>7</sub> et R'<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thiocarbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonyle ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ou N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z ;
- 20 • Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl ; un groupement NHR\* ou NR\*R\* dans lesquels R\* et R\*, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
- R<sub>9</sub> représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, carbamyle, ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl ; deux des radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par

exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl ;

l'un des radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R<sub>13</sub> représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :

- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
- y ne peut prendre la valeur 1 que :

1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R<sub>9</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R<sub>9</sub> est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R<sub>9</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

- dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque x = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R<sub>10</sub> à R<sub>12</sub>,
- lorsque x = 1, alors deux des radicaux R<sub>10</sub> à R<sub>12</sub> forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment ; et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X<sup>-</sup> représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu que :

- le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1 ;
- lorsque R<sub>4</sub> et/ou R<sub>5</sub> et/ou R'<sub>4</sub> et/ou R'<sub>5</sub> et/ou R<sub>7</sub> et/ou R<sub>8</sub> et/ou R'<sub>7</sub> et/ou R'<sub>8</sub> représente un groupement Z dans lequel le bras de liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -NR'<sub>4</sub>R'<sub>5</sub>, -NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> ou -NR'<sub>7</sub>R'<sub>8</sub> ;
- lorsque R<sub>4</sub> et/ou R<sub>5</sub> et/ou R'<sub>4</sub> et/ou R'<sub>5</sub> et/ou R<sub>7</sub> et/ou R<sub>8</sub> et/ou R'<sub>7</sub> et/ou R'<sub>8</sub> représente un bras de liaison B ayant pour signification une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -NR'<sub>4</sub>R'<sub>5</sub>, -NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> ou -NR'<sub>7</sub>R'<sub>8</sub>.

[0010] Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

[0011] Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

[0012] Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

[0013] Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

[0014] Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le dibromure de 1,3-bis-[3-{(2-amino-aniline)-N-propyl}-3H-imidazol-1-ium]-propane,
- le dibromure de N<sub>1</sub>,N<sub>3</sub>-bis-[3-N-(2-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthylammonium 1-3-propane,
- le dichlorure de 1,4-bis-[3-{(2-amino-aniline)-N-éthyl}-3H-imidazol-1-ium]-butane,
- le monochlorure de 1-[2-(2-amino-aniline)-éthyl]-3-[3-(2-amino-aniline)-propyl]-3H-imidazol-1-ium,

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0015] Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique par exemple par réduction des composés nitrés cationiques correspondants (ortho-nitroanilines "doubles" cationiques).

[0016] Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

[0017] Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par la "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

[0018] Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation ou la distillation.

[0019] Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formule (I) conformes à l'invention à titre de base d'oxydation, de coupleur ou bien encore à titre de colorant auto-oxydable pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0020] Les composés de formule (I) conforme à l'invention sont de préférence utilisés à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

[0021] L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

[0022] Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

[0023] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la composition tinctoriale renferme en outre une ou plusieurs bases d'oxydation qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

[0024] Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0025] Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl oxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyl oxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0026] Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0027] Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0028] Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0029] Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

[0030] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0031] Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl) amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyl oxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthyl amino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0032] Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

[0033] D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

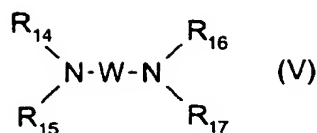
[0034] Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycéril ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le mono-méthyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

[0035] Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

[0036] Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

[0037] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0038] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>17</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

[0039] Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

[0040] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

[0041] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0042] La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

[0043] L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

[0044] Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant. La composition tinctoriale peut éventuellement contenir des catalyseurs d'oxydation, afin d'accélérer le processus d'oxydation.

[0045] Selon une première forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.

[0046] Selon une deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

[0047] Selon cette deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

[0048] L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

[0049] Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

[0050] La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

[0051] La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes



diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

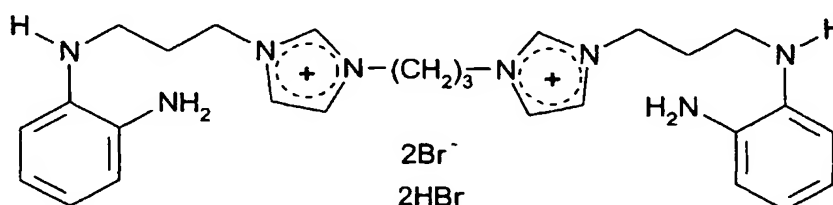
[0052] Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

[0053] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLES DE PREPARATION

### EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du dibromure de 1,3-bis-1{3-{3-[(2-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane, dibromhydrate

[0054]



#### a) Synthèse de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-nitro-phényl)-amine

On a chauffé au bain-marie bouillant un mélange de 187,8 g (1,5 moles) de 3-imidazol-1-yl-propylamine et de 82,8 g (0,6 mole) de carbonate de potassium dans 280 ml d'eau.

On a ajouté goutte à goutte 141,1 g (1 mole) de 1-fluoro-2-nitro-benzène en 50 minutes et maintenu à une température de 90-95°C pendant 2 heures. On a refroidi dans un bain de glace, essoré le précipité cristallisé, lavé à l'eau et recristallisé de l'isopropanol au reflux.

On a obtenu 109,3 g de cristaux jaune orangé qui ont fondu à 80°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> était :

	%	C	H	N	O
Calculé		58,53	5,73	22,75	12,99
Trouvé		58,40	5,78	22,54	13,07

#### b) Quaternisation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-nitro-phényl)-amine

On a chauffé pendant 11 heures à 120°C un mélange de 74,0 g (0,3 mole) de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(2-nitro-phényl)-amine obtenu ci-dessus à l'étape précédente et de 30,3 g (0,15 mole) de 1,3-dibromo-propane dans 250 ml d'isobutanol. Une gomme en suspension a cristallisé.

On a refroidi, essoré le précipité cristallisé, réempâté deux fois dans le minimum d'éthanol absolu et recristallisé de l'éthanol absolu au reflux.

On a obtenu 86,4 g de cristaux orangés qui ont fondu à 166°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> était :

	%	C	H	N	O	Br
Calculé		46,70	4,94	16,14	9,22	23,01
Trouvé		46,59	5,00	16,15	9,41	22,97

#### c) Réduction

Dans un hydrogénéateur on a placé 52,0 g (0,075 mole) du composé obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 12 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau), 300 ml d'éthanol à 96° et 300 ml d'eau.

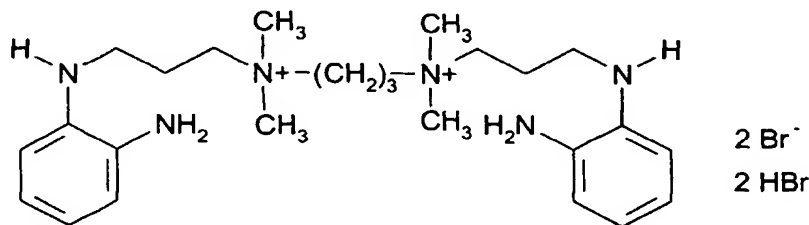
La réduction s'est faite en une ½ heure sous une pression d'hydrogène d'environ 8 bars et à une température qui a progressivement été portée à 75°C. Après filtration du catalyseur sous azote, on a coulé sur 50 ml d'acide bromhydrique à 48% et évaporé le filtrat à sec sous pression réduite. Le composé cristallisé obtenu a été repris dans l'éthanol absolu, essoré, recristallisé d'un mélange éthanol/eau au reflux et séché à 40°C sous vide et sur potasse.

On a obtenu 29,3 g de cristaux blanc rosé de dibromure de 1,3-bis-1-{3-[(2-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium)-propane, dibromhydrate qui ont fondu à 190-192°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{27}H_{40}N_8Br_4$  était :

	%	C	H	N	Br
Calculé		40,73	5,06	14,07	40,14
Trouvé		40,41	5,10	13,77	40,21

**EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Préparation du dibromure de N1,N3-bis-[3-N(2-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate**

[0055]



**a) Quaternisation du N,N-diméthyl-N'-(2-nitro-phényl)-éthane-1,2-diamine**

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape b). A partir de 62,7 g (0,3 mole) de N,N-diméthyl-N'-(2-nitro-phényl)-éthane-1,2-diamine et de 30,3 g (0,15 mole) de 1,3-dibromo-propane, on a obtenu, après recristallisation d'un mélange éthanol/eau au reflux, 67,0 g de cristaux orangés qui ont fondu à 220°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{23}H_{36}N_6O_4Br_2 + H_2O$  était :

	%	C	H	N	O	Br
Calculé		43,27	6,00	13,16	12,53	25,03
Trouvé		43,44	6,14	12,59	12,72	24,74

**b) Réduction**

On a utilisé le mode opératoire décrit ci-dessus pour l'exemple 1, étape c).

A partir de 46,5 g (0,728 mole) du composé préparé ci-dessus à l'étape précédente, on a obtenu après réduction, salification à l'acide bromhydrique et recristallisation d'un mélange éthanol/eau au reflux, 24,4 g de cristaux blanc rosé de dibromure de N1,N3-bis-[3-N-(2-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyldiammonium 1-3-propane, dibromhydrate qui ont fondu à plus de 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{23}H_{42}N_6Br_4$  était :

	%	C	H	N	Br
Calculé		38,25	5,86	11,64	44,25
Trouvé		38,25	5,91	11,44	43,86

EXEMPLES D'APPLICATION

EXEMPLES 1 à 8 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

5 [0056] On a préparé les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes (teneurs en grammes) :

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8
Dibromure de 1,3-bis-1-{3-[3-((2-amino-aniline)-N-propyl)-3H-imidazol-1-ium]-propane, dibromhydrate (composé de formule (I))}	2,388	-	-	2,388	2,388	2,388	-	-
Dibromure de N1,N3-bis-[3-N-(2-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate (composé de formule (II))	-	2,166	2,166	-	-	-	2,166	2,166
3,7-diaminopyrazolopyrimidine, 2HCl (base d'oxydation)	0,666	-	-	-	-	-	-	-
4-hydroxy indole (coupleur)	-	0,399	-	-	-	-	-	-
1,3-dihydroxy benzène (coupleur)	-	-	0,33	-	0,33	-	-	-
Dichlorhydrate de 2,4-diamino phénoxyéthanol (coupleur)	-	-	-	0,723	-	-	-	-
4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	-	-	0,639	-	-
Méta-aminophénol (coupleur)	-	-	-	-	-	-	0,327	-
Paratolylènediamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	-	-	-	-	0,585
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*) Support de teinture commun n°1 :

5	- Alcool éthylique à 96°	18	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
10	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
	- Ammoniaque à 20%	10,0	g

[0057] Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

[0058] Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

[0059] Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	10 ± 0,2	Châtain clair naturel
2	10 ± 0,2	Blond doré chaud mat
3	10 ± 0,2	Blond clair doré cuivré irisé
4	10 ± 0,2	Blond foncé vert rabattu
5	10 ± 0,2	Blond cuivré doré rabattu
6	10 ± 0,2	Blond doré cuivré mat
7	10 ± 0,2	Blond très clair doré
8	10 ± 0,2	Blond naturel cendré

**EXEMPLES 9 à 16 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE**

[0060] On a préparé les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	9	10	11	12	13	14	15	16
Dibromure de 1,3-bis-1-{3-[3-(2-amino-aniline)-N-propyl]-3H-imidazol-1-ium}-propane, dibromhydrate (composé de formule (I))	-	2,388	2,388	-	-	2,388	2,388	-
Dibromure de N1,N3-bis-[3-N-(2-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate (composé de formule (I))	2,166	-	-	2,166	2,166	-	-	2,166
Dichlorhydrate de 2,4-diamino phénoxyéthanol (coupleur)	0,723	-	-	-	-	-	-	-
4-hydroxy indole (coupleur)	-	0,399	-	-	-	-	-	-
Méta-aminophénol (coupleur)	-	-	0,327	-	-	-	-	-
4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	-	0,639	-	-	-
Paratolylènediamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	-	-	0,585	-	-
3,7-diaminopyrazolopyrimidine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	-	-	-	-	0,666
Support de teinture commun n°2	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

**(\*\*) Support de teinture commun n°2 :**

5	- Ethanol à 96°	18	g
	- Tampon $K_2HPO_4 / KH_2PO_4$ (1,5 M / 1 M)	10	g
10	- Métabisulfite de sodium	0,68	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g

[0061] Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

[0062] Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanents à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

[0063] Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
9	5,7 ± 0,2	Blond clair cendré doré mat
10	5,7 ± 0,2	Blond naturel doré
11	5,7 ± 0,2	Blond doré cuivré
12	5,7 ± 0,2	Blond clair doré cuivré
13	5,7 ± 0,2	Blond clair doré cendré mat
14	5,7 ± 0,2	Châtain cendré
15	5,7 ± 0,2	Blond doré cuivré
16	5,7 ± 0,2	Châtain clair naturel

**EXEMPLES 17 à 24 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN**

[0064] On a préparé les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	17	18	19	20	21	22	23	24
Dibromure de 1,3-bis-1-{3-[3-[(2-amino-aniline)-N-propyl]-3H-imidazol-1-ium]-propane, dibromhydrate (composé de formule (I))	-	2,388	2,388	-	-	2,388	-	2,388
Dibromure de N1,N3-bis-[3-N-(2-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate (composé de formule (I))	2,166	-	-	2,166	2,166	-	2,166	-
4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole 2HCl (base d'oxydation)	0,639	-	-	-	-	-	-	-
Méta-aminophénol (coupleur)	-	0,327	-	-	-	-	-	-
4-hydroxy indole (coupleur)	-	-	0,399	-	-	-	-	-
Dichlorhydrate de 2,4-diamino phénoxyéthanol (coupleur)	-	-	-	0,723	-	-	-	-
Paratolylènediamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	-	-	0,585	-	-
3,7-diaminopyrazolopyrimidine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	-	-	-	0,666	-
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g



(\*) Support de teinture commun n°1 :

5 Il est identique à celui utilisé pour les exemples 1 à 8 ci-dessus.

[0065] Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution aqueuse à  $6.10^{-3}$  mol% de persulfate d'ammonium.

10 [0066] Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

[0067] Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

15	<b>EXEMPLE</b>	<b>pH de teinture</b>	<b>Nuance obtenue</b>
	17	$10 \pm 0,2$	Blond doré mat
	18	$10 \pm 0,2$	Blond cendré mat
20	19	$10 \pm 0,2$	Blond clair cendré doré mat
	20	$10 \pm 0,2$	Blond cendré mat
	21	$10 \pm 0,2$	Blond clair doré cendré mat
	22	$10 \pm 0,2$	Blond foncé cendré mat
25	23	$10 \pm 0,2$	Blond naturel cendré
	24	$10 \pm 0,2$	Blond naturel doré irisé

**EXEMPLES 25 à 32 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE**

30 [0068] On a préparé les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes (teneurs en grammes) :

35

40

45

50

55

EXEMPLE	25	26	27	28	29	30	31	32
Dibromure de 1,3-bis-1-{3-[3-[(2-amino-aniline)-N-propyl]-3H-imidazol-1-ium]-propane, dibromhydrate (composé de formule (I))	-	2,388	2,388	2,388	-	-	-	2,388
Dibromure de N1,N3-bis-[3-N-(2-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate (composé de formule (I))	2,166	-	-	-	2,166	2,166	2,166	-
1,3-dihydroxy benzène (coupleur)	0,33	-	0,33	-	-	-	-	-
4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole 2HCl (base d'oxydation)	-	0,639	-	-	-	-	-	-
Dichlorhydrate de 2,4-diamino phénoxyéthanol (coupleur)	-	-	-	0,723	-	-	-	-
Paratolylènediamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	-	0,585	-	-	-
Méta-aminophénol (coupleur)	-	-	-	-	-	0,327	-	-
4-hydroxy indole (coupleur)	-	-	-	-	-	-	0,399	-
3,7-diaminopyrazolopyrimidine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	-	-	-	-	-	0,666
Support de teinture commun n°2	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*\*) Support de teinture commun n°2 :

Il est identique à celui utilisé pour les exemples 9 à 16 ci-dessus.

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution aqueuse à  $6.10^{-3}$  mol% de persulfate d'ammonium.

[0069] Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

[0070] Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
25	$5,7 \pm 0,2$	Blond très clair doré irisé
26	$5,7 \pm 0,2$	Blond clair naturel doré mat
27	$5,7 \pm 0,2$	Blond clair doré cuivré
28	$5,7 \pm 0,2$	Blond naturel cendré doré
29	$5,7 \pm 0,2$	Blond clair cendré doré
30	$5,7 \pm 0,2$	Blond clair cendré doré mat
31	$5,7 \pm 0,2$	Blond clair cendré
32	$5,7 \pm 0,2$	Blond doré cendré mat

**EXEMPLES 33 et 34 DE TEINTURE A L'AIR**

[0071] On a préparé, au moment de l'emploi, les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	33	34
Dibromure de 1,3-bis-1-{3-[3-[(2-amino-aniline)-N-propyl]-3H-imidazol-1-ium]-propane, dibromhydrate (composé de formule (I))	4,776	-
Dibromure de N1,N3-bis-[3-N-(2-amino-aniline)-propyl]-1,1,3,3-tétraméthyl-diammonium 1-3-propane, dibromhydrate (composé de formule (I))	-	4,332
Ethanol à 96°	20	20
Tampon pH 9,5 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ (1M/1M)	10	10
Eau déminéralisée qsp	100g	100g

[0072] Ces compositions ont été appliquées sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs, et on laissé la coloration se développer pendant 30 minutes, sans ajout d'agent oxydant autre que l'oxygène de l'air.

[0073] Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, rincés à nouveau puis séchés.

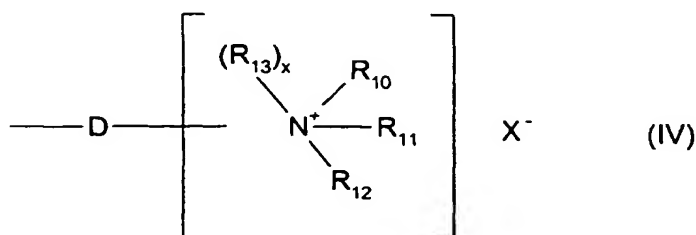
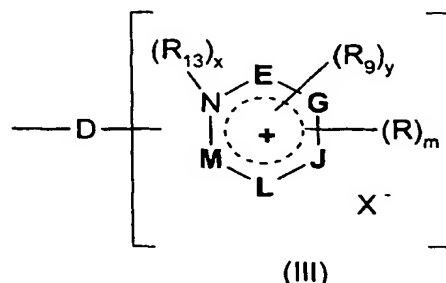
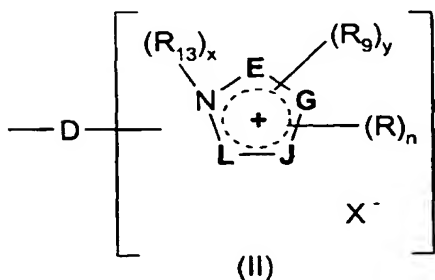
[0074] Les cheveux ont été teints dans une nuance figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
33	Cuivré doré puissant
34	Cuivré doré



radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ; un radical aminoalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), monohydroxyalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), polyhydroxyalkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl, ou par un groupement Z ;

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R'<sub>4</sub>, R'<sub>5</sub>, R'<sub>7</sub> et R'<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical thiocarbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminosulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, carbamyle, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ou N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl, formyle, trifluoroalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupement Z ;
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle

- ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
  - n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
  - m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
  - les radicaux R<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl ; un groupement NHR<sup>\*</sup> ou NR<sup>\*</sup>R<sup>\*</sup> dans lesquels R<sup>\*</sup> et R<sup>\*</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
  - R<sub>9</sub> représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle, un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
  - R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl ; deux des radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl ;
  - l'un des radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;
  - R<sub>13</sub> représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)cétoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
  - x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
    - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
      - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
      - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
      - y ne peut prendre la valeur 1 que :
        - lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R<sub>9</sub> est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
        - lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R<sub>9</sub> est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III):
  - lorsque  $x = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
  - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical  $R_9$  est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

- dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque  $x = 0$ , alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_{10}$  à  $R_{12}$ ,
- lorsque  $x = 1$ , alors deux des radicaux  $R_{10}$  à  $R_{12}$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment; et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- $X^-$  représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu que :

- le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1 ;
- lorsque  $R_4$  et/ou  $R_5$  et/ou  $R'_4$  et/ou  $R'_5$  et/ou  $R_7$  et/ou  $R_8$  et/ou  $R'_7$  et/ou  $R'_8$  représente un groupement Z dans lequel le bras de liaison D représente une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement  $-NR_4R_5$ ,  $-NR'_4R'_5$ ,  $-NR_7R_8$  ou  $-NR'_7R'_8$  ;
- que lorsque  $R_4$  et/ou  $R_5$  et/ou  $R'_4$  et/ou  $R'_5$  et/ou  $R_7$  et/ou  $R_8$  et/ou  $R'_7$  et/ou  $R'_8$  représente un bras de liaison B ayant pour signification une chaîne alkyle comportant une fonction cétone, alors ladite fonction cétone n'est pas directement rattachée à l'atome d'azote du groupement  $-NR_4R_5$ ,  $-NR'_4R'_5$ ,  $-NR_7R_8$  ou  $-NR'_7R'_8$ .

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des radicaux  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  forment un cycle pyrrolidinique, un cycle pipéridinique, un cycle pipérazinique ou un cycle morpholinique, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en  $C_1-C_6$ , un radical thio, un radical thioalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, carbamyle ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle.

5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que  $X^-$  est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1-C_6$ )sulfate.

6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- le dibromure de 1,3-bis-{3-{3-[(2-amino-aniline)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propane,
- le dibromure de  $N_1, N_3$ -bis-{3-N-(2-amino-aniline)-propyl}-1,1,3,3-tétraméthylidiammonium 1-3-propane,
- le dichlorure de 1,4-bis-{3-{2-[(2-amino-aniline)-N-éthyl]}-3H-imidazol-1-ium}butane,
- le monochlorure de 1-{2-(2-amino-aniline)-éthyl}-3-{3-(2-amino-aniline)-propyl}-3H-imidazol-1-ium,

et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les

tartrates, les lactates et les acétates.

8. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, à titre de base d'oxydation, de coupleur ou de colorant auto-oxydable pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
9. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
14. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines sont choisies parmi le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
15. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les paraaminophénols sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
16. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
17. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.



20. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 19, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphтол, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 23, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

25. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 24, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait que la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.

27. Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait qu'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons.

29. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 24 et un second compartiment renferme une composition oxydante.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 1936

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	US 5 139 532 A (CHAN A C ET AL) 18 août 1992 (1992-08-18) * revendications *	1-29	C07D233/54 C07C211/63 A61K7/13
A	FR 2 520 358 A (OREAL) 29 juillet 1983 (1983-07-29) * revendications *	1-29	
P,A	FR 2 766 179 A (OREAL) 22 janvier 1999 (1999-01-22) * revendications *	1-29	
P,A	FR 2 766 178 A (OREAL) 22 janvier 1999 (1999-01-22) * revendications *	1-29	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C07D C07C A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 17 décembre 1999	Examineur Chouly, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite F : document intercalaire			

EPO FORM 1502 03/82 (Pat.02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1936

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17-12-1999.  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

17-12-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5139532 A	18-08-1992	CA 2080412 A	28-05-1993
		DE 69209011 D	18-04-1996
		DE 69209011 T	07-11-1996
		EP 0544400 A	02-06-1993
		ES 2085574 T	01-06-1996
		US 5198584 A	30-03-1993
FR 2520358 A	29-07-1983	LU 83900 A	02-09-1983
		LU 84391 A	24-04-1984
		AT 387212 B	27-12-1988
		AT 22083 A	15-05-1988
		AU 556627 B	13-11-1986
		AU 1076283 A	04-08-1983
		AU 6683286 A	16-04-1987
		BE 895697 A	25-07-1983
		CA 1191849 A	13-08-1985
		CH 661501 A	31-07-1987
		DE 3302534 A	04-08-1983
		ES 519237 A	16-07-1984
		GB 2113685 A,B	10-08-1983
		GB 2129022 A,B	10-05-1984
		IT 1203664 B	15-02-1989
		JP 58164553 A	29-09-1983
FR 2766179 A	22-01-1999	NL 8300267 A	16-08-1983
		US 4888025 A	19-12-1989
FR 2766178 A	22-01-1999	AU 8735698 A	10-02-1999
		EP 0932602 A	04-08-1999
		WO 9903834 A	28-01-1999
FR 2766178 A	22-01-1999	AU 8735598 A	10-02-1999
		EP 0928289 A	14-07-1999
		WO 9903836 A	28-01-1999

EPOFORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82